

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-277131
 (43)Date of publication of application : 06.10.2000

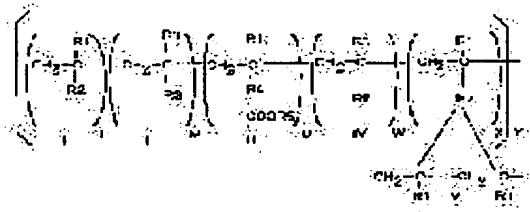
(51)Int.Cl. H01M 8/02
 C08J 5/22
 G01N 27/333
 H01B 1/06
 // C08F220/00

(21)Application number : 11-079975 (71)Applicant : NISSAN MOTOR CO LTD
 (22)Date of filing : 24.03.1999 (72)Inventor : ARIMURA TOMOAKI

(54) ION EXCHANGE MEMBRANE AND ITS MANUFACTURE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an exchange membrane stably showing high ion conductivity by using an ion exchanger wherein the principal chains of a lipophilic, heterocyclic, carboxylic acid and strong acid radical compounds in a specific range of polymerization degree are cross-linked in certain ranges of cross-linking degree and polymerization degree, and an organic or inorganic fiber collective body or porous film.



SOLUTION: An ion exchanger is expressed by the formula (L=1-450; M=1-550; U=1-650; W=1-300; X=1-200; Y=5-50000; R1 is H or an aliphatic compound; R2 is an aliphatic or aromatic compound, or an organic metal; R3 is a fatty chain ring or aromatic ring containing a hetero atom; R4 is a C0-20 fatty chain or aromatic ring; R5 is H, or a C0-30 fatty chain or aromatic ring; R6 is a phosphoric acid having a C0-40 aliphatic or aromatic compound, or its derivative; R7 is an aliphatic ring or aromatic ring). The viscosity of an ion exchange resin solution is adjusted to 2-50000 centipoise and the solution is spread on a substrate along with a fiber collective body, and thereafter, the solvent is dried and removed at 50-300° C, so that this ion exchange membrane is provided.

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2000-277131

(P2000-277131A)

(43)公開日 平成12年10月6日(2000.10.6)

(51)Int.Cl.⁷
H 01 M 8/02
C 08 J 5/22
G 01 N 27/333
H 01 B 1/06
// C 08 F 220/00

識別記号

F I
H 01 M 8/02
C 08 J 5/22
H 01 B 1/06
C 08 F 220/00
G 01 N 27/30

テマコト^{*}(参考)
P 4 F 0 7 1
1 0 2 4 J 1 0 0
A 5 G 3 0 1
5 H 0 2 6

審査請求 未請求 請求項の数10 O.L (全 16 頁)

(21)出願番号

特願平11-79975

(22)出願日

平成11年3月24日(1999.3.24)

(71)出願人 000003997

日産自動車株式会社

神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地

(72)発明者 有村智朗

神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地 日産
自動車株式会社内

(74)代理人 100077610

弁理士 小塙豊

最終頁に続く

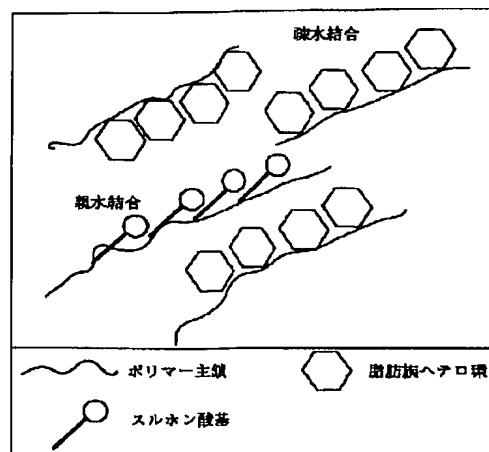
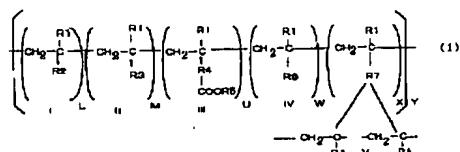
(54)【発明の名称】 イオン交換膜およびその製造方法

(57)【要約】

【課題】 従来のパーカルオロ(アルキル)スルホン酸膜が示すイオン伝導性よりも大きいイオン伝導性を安定して示す配向型イオン交換膜を提供する。

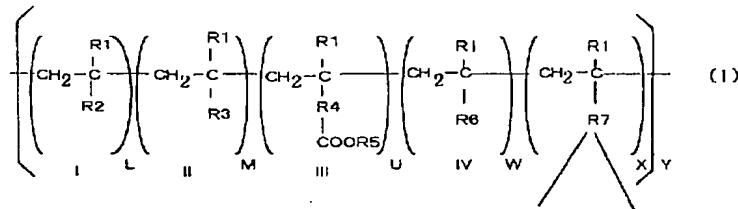
【解決手段】 構造式(1)に示す、親油性系Iと、ヘテロ環系IIと、カルボン酸系IIIと、強酸基系IVの化学結合主鎖が架橋剤Vにより架橋された高分子化合物であって、重合度L=1から450、重合度M=1から550、重合度U=1から650、重合度W=1から300であり、架橋度X=1から200であり、重合度Y=5から50000であるイオン交換体と有機あるいは無機化合物を主たる原料とした繊維集合体あるいは多孔質膜を用いたイオン交換膜。

【化1】



【特許請求の範囲】

【請求項1】 構造式(1)に示す、親油性系Iと、ヘテロ環系IIと、カルボン酸系IIIと、強酸基系IVの化学結合主鎖が架橋剤Vにより架橋された高分子化合物であって、重合度L=1から450、重合度M=1から550、重合度U=1から650、重合度W=1から



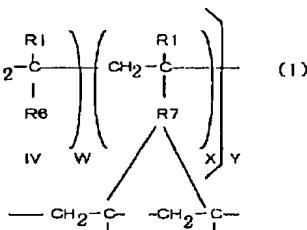
【請求項2】 請求項1に記載の4種の低分子系と架橋剤のR1が水素または脂肪族である低分子系において、親油性系IにおけるR2が脂肪族、芳香族、あるいは有機金属であるモノマーから成り、ヘテロ環系IIがヘテロ原子を含む芳香族あるいは脂肪族環状モノマーから成り、カルボン酸系IIIがカルボン酸あるいはカルボン酸誘導体モノマーから成り、強酸基系IVがりん酸基を有するモノマーから成る高分子主鎖間を架橋基が3個存在する架橋剤を用いて架橋された構造を有する高分子化合物を原料としたイオン交換体と有機物を主体とした繊維集合体または無機物を主体とした繊維集合体あるいは多孔質膜とが複合化された膜としたことを特徴とするイオン交換膜。

【請求項3】 請求項1に記載の4種の低分子系と架橋剤のR1が水素または脂肪族である低分子系において、親油性系IにおけるR2が脂肪族あるいはベンゼン誘導体または有機金属であるモノマー(I)と、ヘテロ環系IIにおけるR3がヘテロ原子を含む脂肪鎖環または芳香族環であるモノマー(II)と、カルボン酸系IIIにおけるR4が炭素数0から20個の範囲である脂肪鎖または芳香族環でありかつR5が水素または炭素数0から30個の範囲である脂肪鎖または芳香族環から成るモノマー(III)と、強酸基系IVにおけるR6が炭素数0から40個までの範囲である脂肪族あるいは芳香族化合物を有するりん酸またはその誘導体であるモノマー(IV)が共重合された高分子主鎖相互を架橋剤VにおけるR7が脂肪族環または芳香族環から成る架橋剤(V)によって架橋されたイオン交換樹脂が、合成繊維または無機繊維が繊維間の接着、熱溶融あるいは絡合によって形成されたシートあるいは多孔質膜とが、張り合わせまたはイオン交換樹脂中の厚み方向内部への取り込みによって構成されたものとしたことを特徴とするイオン交換膜。

【請求項4】 請求項1に記載の4種の低分子系と架橋剤のR1が水素または脂肪族鎖であり、親油性系IにおけるR2がベンゼン誘導体であるスチレン誘導体または

300であり、架橋度X=1から200であり、重合度Y=5から50000であるイオン交換体と有機あるいは無機化合物を主たる原料とした繊維集合体あるいは多孔質膜を用いたことを特徴とするイオン交換膜。

【化1】



含けい素誘導体(I)と、ヘテロ環系IIにおけるR3が窒素、酸素、硫黄原子のうち少なくとも一種類を含む脂肪族環状化合物または芳香族化合物であるヘテロ環状化合物誘導体(II)と、カルボン酸系IIIにおけるR4が存在せずR5が水素または脂肪族であるアクリル酸誘導体(III)と、強酸基系IVにおけるR6がりん酸であるりん酸誘導体(IV)から成る共重合主鎖が、架橋剤VにおけるR7が脂肪族または芳香族である架橋剤(V)によって架橋されたイオン交換樹脂と有機あるいは無機繊維を主体とするネット、織物、不織布、多孔質膜を複合化させたものとしたことを特徴とするイオン交換膜。

【請求項5】 請求項1に記載の4種の低分子系と架橋剤のうち、モノマー(I)がスチレンあるいはビニルトリス[2-(メトキシエトキシ)シラン、モノマー(I-I)がアクリロイルモルホリン、モノマー(I-II)がアクリル酸、モノマー(I-V)がメタクリル酸りん酸エチルから成る共重合主鎖が架橋剤(V)であるトリス[2-(アクリロイロキシ)エチル]イソシアヌ酸によって架橋されたイオン交換樹脂とポリオレフィン、ポアミド、ポリイミドまたはテフロン樹脂が単独または混合された樹脂ネット、織物、不織布あるいは多孔質膜を複合化したものとしたことを特徴とするイオン交換膜。

【請求項6】 請求項1ないし5のいずれかに記載のイオン交換膜を製造するに際し、重合反応条件におけるモノマーのモル比は、モノマー(I)が0.3から1.3に対して、モノマー(II)が0.1から1.1、モノマー(III)が0.2から1.4、モノマー(IV)が0.01から9、架橋剤(V)が0.001から5.0までの範囲に属するモル比にて共重合を行うことを特徴とするイオン交換膜の製造方法。

【請求項7】 請求項1ないし5のいずれかに記載のイオン交換膜を製造するに際し、重合反応におけるモノマー濃度は、添加する溶媒の容量に対する値として、モノマー(I)が8mg/mlから13g/ml、モノマー(II)が1mg/mlから6g/ml、モノマー(IV)

I I) が 5 mg/m² から 9 mg/m² 、モノマー (I V) が 0.1 mg/m² から 8 mg/m² 、架橋剤 (V) が 0.04 mg/m² から 2.5 mg/m² までの範囲に属するモノマー濃度にて共重合を行うことを特徴とするイオン交換膜の製造方法。

【請求項 8】 重合反応条件における重合開始剤の濃度は、モノマー (I) よりも (I I) よりも架橋剤 (V) から成る疎水性化合物の全重量に対して 0.04 wt % から 2.6 wt % の疎水性重合開始剤と、モノマー (I I I) よりも (I V) から成る親水性化合物の全重量に対して 0.01 wt % から 2.2 wt % の親水性重合開始剤から成る疎水・親水混合開始剤を添加することを特徴とする請求項 6 または 7 に記載のイオン交換膜の製造方法。

【請求項 9】 重合反応条件における溶媒は、水の容積を 1 部としたときに、非プロトン性溶媒を 0.1 部から 3.5 部までの容積比になるように調製した混合溶媒を用いることを特徴とする請求項 6 ないし 8 のいずれかに記載のイオン交換膜の製造方法。

【請求項 10】 2 センチボイズから 50000 センチボイズの粘度を有するイオン交換樹脂溶液を纖維集合体と共に基材上に流延し、基材上の温度分布における最高温度と最低温度との差が 30 °C 以内で樹脂溶液を乾燥することにより成膜し、あるいは纖維集合体にイオン交換樹脂を含浸後 50 °C から 300 °C の温度範囲の熱風を用いて溶剤を乾燥除去することにより成膜することを特徴とする請求項 6 ないし 9 のいずれかに記載のイオン交換膜の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

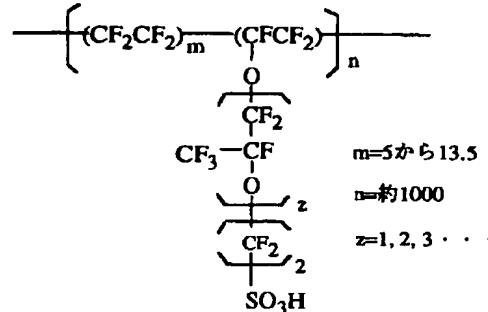
【発明の属する技術分野】 本発明は、固体高分子型燃料電池や電気化学センサー、フラットパネル用のイオン伝導膜などに利用されるイオン交換膜およびその製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 固体高分子型燃料電池や電気化学センサーなどに用いられる高分子固体イオン伝導体としては、パーカルオロ (アルキル) スルホン酸膜 (例えば、商品名: Nafion) が用いられてきた。このパーカルオロ (アルキル) スルホン酸膜は、テトラカルオロエチレンとパーカルオロスルホニルエトキシビニルエーテルとの共重合体 (XR樹脂) を加水分解したものであって、その化学構造は、下記の構造式に示すように、電気陰性度の非常に大きいパーカルオロアルキル主鎖から延びる側鎖の先端にイオン交換基であるスルホン酸基 (-SO₃⁻) が結合しているものとなっている (例えば、「新素材ハンドブック」昭和63年1月30日発行 新素材ハンドブック編集委員会編 第614頁～第618頁)。

【0003】

【化2】



【0004】 このパーカルオロ (アルキル) スルホン酸膜は、フッ素原子がもつ疎水性とスルホン酸基がもつ親水性の両作用により、マクロ的には、図13のイオンクラスター網目構造モデルに示すように、疎水相の中に球状の親水相が存在し、親水相同士は連結管によりつながっているクラスター構造をとっている。この親水相中のスルホン酸基上に水素イオンが伝導することにより当該膜は高分子としては比較的大きいイオン伝導性を発現することが可能である。したがって、この性質により、固体高分子型燃料電池や電気化学センサーあるいはフラットパネル用のイオン伝導膜などとして用いられてきた。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、このパーカルオロ (アルキル) スルホン酸膜は、未だ電気抵抗が大きいために、目的とするシステム中に組み込んだ場合の電気エネルギーの損失が大きいことが問題であった。

【0006】 他方、パーカルオロ (アルキル) スルホン酸膜中に含まれるスルホン酸基数の密度をより増大させるために、スルホン酸基を有する別種類のイオン交換樹脂を混合するという解決方法が提案されてきた。

【0007】 ところが、膜中に混合された別の種類のイオン交換樹脂のスルホン酸基等のイオン交換基は不規則な方向を向いているばかりか、イオン交換基間の距離が大きいために、イオン伝導の速度が小さいという難点があった。

【0008】 さらに、前出の解決方法では、例えば、固体高分子型燃料電池等のシステム中で正負電極間ににおけるイオン伝導膜として用いられた場合、発生する電場の作用により混合されたイオン交換樹脂が一方の電極側に泳動してしまい、電池により発電を行っている途中で膜のイオン伝導性が低下することが問題となっていた。

【0009】 さらにまた、直接メタノール型燃料電池用のイオン伝導膜として用いた場合、メタノールがアノードからカソード側に浸透してしまい、カソード側での還元反応を妨害するので、発電効率を低下させてしまうことが問題となっていたことから、このような問題点を解決することが課題としてあった。

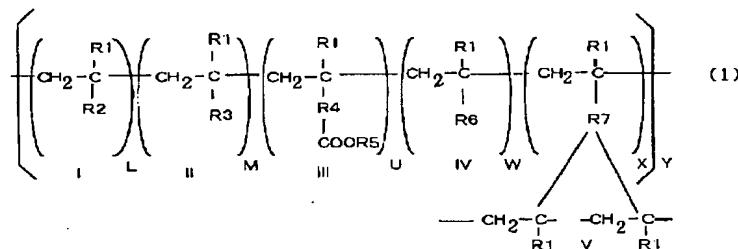
【0010】

【発明の目的】 本発明は、このような従来の課題を解決

するためになされたものであって、従来のパーカルオロ(アルキル)スルホン酸膜中に他のイオン交換樹脂を混合するのではなく、膜を形成する高分子体の分子設計を行うことによってイオン交換基相互の距離が小さく且つイオン交換基自身が配向したマクロ構造を有する新たなイオン伝導性高分子を得ることにより、従来のパーカルオロ(アルキル)スルホン酸膜が示すイオン伝導性よりも大きいイオン伝導性を安定して示す配向型イオン交換膜を提供できるようにすることを目的としている。

【0011】

【課題を解決するための手段】本発明に係わるイオン交換膜は、請求項1に記載しているように、構造式(1)



【0013】そして、本発明に係わるイオン交換膜は、請求項2に記載しているように、請求項1に記載の4種の低分子系と架橋剤のR1が水素または脂肪族である低分子系において、親油性系IにおけるR2が脂肪族、芳香族、あるいは有機金属であるモノマーから成り、ヘテロ環系IIがヘテロ原子を含む芳香族あるいは脂肪族環状モノマーから成り、カルボン酸系IIIがカルボン酸あるいはカルボン酸誘導体モノマーから成り、強酸基系IVがりん酸基を有するモノマーから成る高分子主鎖間を架橋基が3個存在する架橋剤を用いて架橋された構造を有する高分子化合物を原料としたイオン交換体と有機物を主体とした繊維集合体あるいは無機物を主体とした繊維集合体あるいは多孔質膜とが複合化された膜であるものとしたことを特徴としている。

【0014】同じく、本発明に係わるイオン交換膜は、請求項3に記載しているように、請求項1に記載の4種の低分子系と架橋剤のR1が水素または脂肪族である低分子系において、親油性系IにおけるR2が脂肪族あるいはベンゼン誘導体または有機金属であるモノマー(I)と、ヘテロ環系IIにおけるR3がヘテロ原子を含む脂肪族環または芳香族環であるモノマー(II)と、カルボン酸系IIIにおけるR4が炭素数0から20個の範囲である脂肪鎖または芳香族環でありかつR5が水素または炭素数0から30個の範囲である脂肪鎖または芳香族環から成るモノマー(III)と、強酸基系IVにおけるR6が炭素数0から40個までの範囲である脂肪族あるいは芳香族化合物を有するりん酸またはその誘導体であるモノマー(IV)が共重合された高分子主鎖相互を架橋剤VにおけるR7が脂肪族環または芳香族環から成る架橋剤(V)によって架橋されたイオン交

に示す、親油性系Iと、ヘテロ環系IIと、カルボン酸系IIIと、強酸基系IVの化学結合主鎖が架橋剤Vにより架橋された高分子化合物であって、重合度L=1から450、重合度M=1から550、重合度U=1から650、重合度W=1から300であり、架橋度X=1から200であり、重合度Y=5から50000であるイオン交換体と有機あるいは無機化合物を主たる原料とした繊維集合体あるいは多孔質膜を用いたものとしたことを特徴としている。

【0012】

【化3】

換樹脂が、合成繊維または無機繊維が繊維間の接着、熱溶融あるいは絡合によって形成されたシートあるいは多孔質膜とが、張り合わせまたはイオン交換樹脂中の厚み方向内部への取り込みによって構成されたものとしたことを特徴としている。

【0015】同じく、本発明に係わるイオン交換膜は、請求項4に記載しているように、請求項1に記載の4種の低分子系と架橋剤のR1が水素または脂肪族鎖であり、親油性系IにおけるR2がベンゼン誘導体であるスチレン誘導体または含けい素誘導体(I)と、ヘテロ環系IIにおけるR3が窒素、酸素、硫黄原子のうち少なくとも一種類を含む脂肪族鎖環状化合物または芳香族化合物であるヘテロ環状化合物誘導体(II)と、カルボン酸系IIIにおけるR4が存在せずにR5が水素または脂肪族であるアクリル酸誘導体(III)と、強酸基系IVにおけるR6がりん酸であるりん酸誘導体(IV)から成る共重合主鎖が、架橋剤VにおけるR7が脂肪族または芳香族である架橋剤(V)によって架橋されたイオン交換樹脂と有機あるいは無機繊維を主体とするネット、織物、不織布、多孔質膜を複合化させたものとしたことを特徴としている。

【0016】同じく、本発明に係わるイオン交換膜は、請求項5に記載しているように、請求項1に記載の4種の低分子系と架橋剤のうち、モノマー(I)がスチレンあるいはビニルトリス(2-メトキシエトキシ)シラソ、モノマー(II)がアクリロイルモルホリン、モノマー(III)がアクリル酸、モノマー(IV)がメタクリル酸りん酸エチルから成る共重合主鎖が架橋剤(V)であるトリス[2-(アクリロイルオキシ)エチル]イソシアヌ酸によって架橋されたイオン交換樹脂と

ポリオレフィン、ポアミド、ポリイミドまたはテフロン樹脂が単独または混合された樹脂ネット、織物、不織布あるいは多孔質膜を複合化したものとしたことを特徴としている。

【0017】本発明に係わるイオン交換膜の製造方法は、請求項6に記載しているように、請求項1ないし5のいずれかに記載のイオン交換膜を製造するに際し、重合反応条件におけるモノマーのモル比は、モノマー(I)が0.3から1.3に対して、モノマー(II)が0.1から1.1、モノマー(III)が0.2から1.4、モノマー(IV)が0.01から9、架橋剤(V)が0.001から5.0までの範囲に属するモル比にて共重合を行うようにしたことを特徴としている。

【0018】そして、本発明に係わるイオン交換膜の製造方法では、請求項7に記載しているように、請求項1ないし5のいずれかに記載のイオン交換膜を製造するに際し、重合反応におけるモノマー濃度は、添加する溶媒の容量に対する値として、モノマー(I)が8mg/m¹から13g/m¹、モノマー(II)が1mg/m¹から6g/m¹、モノマー(III)が5mg/m¹から9g/m¹、モノマー(IV)が0.1mg/m¹から8g/m¹、架橋剤(V)が0.04mg/m¹から2.5g/m¹までの範囲に属するモノマー濃度にて共重合を行うようにしたことを特徴としている。

【0019】同じく、本発明に係わるイオン交換膜の製造方法においては、請求項8に記載しているように、重合反応条件における重合開始剤の濃度は、モノマー(I)および(II)および架橋剤(V)から成る疎水性化合物の全重量に対して0.04wt%から26wt%の疎水性重合開始剤と、モノマー(III)および(IV)から成る親水性化合物の全重量に対して0.01wt%から22wt%の親水性重合開始剤から成る疎水・親水混合開始剤を添加するようにしたことを特徴としている。

【0020】同じく、本発明に係わるイオン交換膜の製造方法は、請求項9に記載しているように、重合反応条件における溶媒は、水の容積を1部としたときに、非プロトン性溶媒を0.1部から3.5部までの容積比になるように調製した混合溶媒を用いるようにしたことを特徴としている。

【0021】同じく、本発明に係わるイオン交換膜の製造方法は、請求項10に記載しているように、2センチボイスから50000センチボイスの粘度を有するイオン交換樹脂溶液を纖維集合体と共に基材上に流延し、基材上の温度分布における最高温度と最低温度との差が30°C以内で樹脂溶液を乾燥することにより成膜し、あるいは纖維集合体にイオン交換樹脂を含浸後50°Cから300°Cの温度範囲の熱風を用いて溶剤を乾燥除去することにより成膜するようにしたことを特徴としている。

【0022】

【発明の作用】本発明に係わるイオン交換膜およびその製造方法は、上述した課題を解決するための手段としたものであるが、以下、本発明をさらに詳細に説明する。

【0023】本発明によるイオン交換膜は、親油性系モノマー(I)、ヘテロ環系モノマー(II)、カルボン酸系モノマー(III)、強酸基系モノマー(IV)の4種のモノマーが形成する高分子主鎖が剛直なるトリビニルモノマー(V)で架橋されたイオン交換樹脂を原料としたイオン交換膜を基材上への流延成膜(キャスト)方法により製造する。

【0024】この場合のキャスト法は、イオン交換樹脂を加熱溶融する必要がないので、熱履歴によるポリマー構造が酸化分解を受ける危険性を回避できるとともに、ポリマー溶液を濾過することにより不純物を完全に除去することができる。また、膜の厚みやマクロ構造を均一にすることができる点でも樹脂を溶融してシート状に成形する方法よりも優れている。

【0025】そして、上述の親油性系モノマー(I)、ヘテロ環系モノマー(II)、カルボン酸系モノマー(III)、強酸基系モノマー(IV)の4種のモノマーが形成する高分子主鎖が剛直なるトリビニルモノマー(V)で架橋されたイオン交換樹脂であるので、従来のパーカルオロ(アルキル)スルホン酸膜に見られた膜抵抗による電気エネルギー損失が大きいという課題が解消されることとなる。

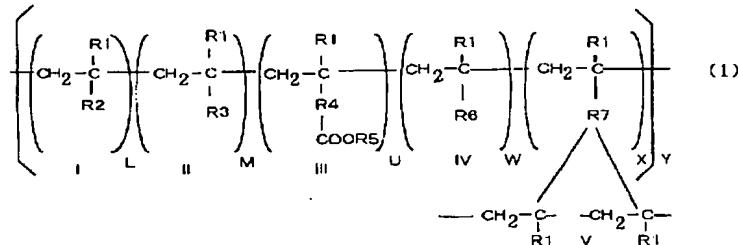
【0026】このような作用・効果が発揮されるメカニズムとしては、次のように考えられる。すなわち、図1には本発明によるイオン交換膜のミクロ構造を示しているが、膜マトリックス相の中に含金属基の配列が幾重にも存在しており(ここでは、そのうち2列を示した)、含金属基間は疎水結合で会合している。

【0027】一方、イオン交換基は親水結合によりイオン交換基同士が比較的近い距離に存在し、さらに含金属基からの相互作用によりイオン交換基も配列している。このため、イオン伝導がより大きい速度で起こる。また、3個の架橋基が存在する環状構造を有する剛直な架橋剤が用いられている。このようなタイプの架橋剤はポリマー主鎖間を一定距離に保つ作用・効果があるので、主鎖の分子運動やからみ合いによりイオン伝導が妨げられる影響を低減する作用・効果を有する(図2参照)。

【0028】これらの作用・効果によって、従来のパーカルオロ(アルキル)スルホン酸膜よりも大きいイオン伝導性を示すことが可能となる。また、疎水性を有する含金属基は、直接型メタノール燃料電池のイオン伝導膜として用いられた場合、膜中に浸透して来るメタノールを排除する作用・効果を有するので、燃料電池の効率を増大させることができるものとなる。

【0029】また、強酸基にりん酸基を採用する場合、りん酸基は一つの官能基で2個の陽イオンを交換する能力があるので、その他のイオン交換基と比べてイオン交

換基の密度を増大させる効果が大きい。通常、一つのイオン交換基が一つの陽イオンを交換する型の官能基の場合、官能基の密度が上昇するにつれて膜の引っ張り強度などの材料強度が下降してしまう現象がみられるが、りん酸基などの一つの官能基が2個の陽イオンを交換する場合は、官能基密度を効率良く増大させることができるので、材料強度を落とすことなしにイオン伝導性を増大



【0032】このうち、4種の低分子系と架橋剤のR1は水素または脂肪族鎖、あるいは芳香族環誘導体である。

【0033】イオン交換樹脂と複合化されるシート状の芯材としては、有機あるいは無機化合物が単独または混成的に化学結合した化合物を主成分としたものを用いることができる。そして、有機材にはプラスチック樹脂を選択でき、具体的には、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリアミド、ポリエステル、ポリビニルアルコール、ポリイミドなどであるが、これらに限定されるものではない。また、無機化合物としては、金属単体、非鉄金属単体あるいはそれらの合金化合物またはセラミックスを採用することができ、非金属化合物としては、ガラス、窒化ほう素、カーボン、グラファイトが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0034】シートの形状は、網状、織物状、不織布状などの纖維集合体あるいは多孔質膜状などを選択できるが、これらに限定されるものではない。また、纖維集合体を形成する断面形状は、円、楕円、正方形、長方形、多角形、星型、楔型などが該当するが、部分的にこれらの要素が集められた形状でも良い。そして、断面内部におけるある一つの領域を構成する物質内容が他の領域を構成する物質内容と異なる構成を許容することができる。具体的には、オレンジ断面状、同心円状、海島状、芯鞘状を採用することができるが、これらに限られるものではない。

【0035】これらシートの真密度は0.02 g/cm³から4.0 g/cm³、好適には0.3 g/cm³から3.0 g/cm³である。そして、真密度が0.02 g/cm³よりも小さい場合はイオン交換樹脂中に気泡が混入し易くなるので、イオン伝導性が低下する。また、4.0 g/cm³よりも大きい場合はキャスト時に膜の表面に出過ぎるので白金担持カーボンからなる触媒相との密着性が低下する。

【0036】芯材シートの空孔率は5%から98%であ

させることができるものとなる。

【0030】(1)イオン交換膜の構造について
本発明によるイオン交換膜は、構造式(1)に示す化学構造を有するものである。

【0031】

【化4】

り、好適には20%から80%である。そして、空孔率が5%より低下するとイオン伝導に使用される樹脂部分が少なくなるので、イオン伝導性が低下する。また、98%よりも大きくなると芯材としての効果がなくなるので、イオン交換膜としての強度がなくなる。

【0037】モノマー(I)は、親油性系Iのモノマーであり、疎水性を有している。そして、この疎水性によって燃料電池などに用いられるメタノールなどの親水性燃料の膜浸透を防御することができると同時に、重合時に膜の構造材としての機能を発揮する。このモノマー(I)において、R2は脂肪族鎖あるいは芳香族環誘導体であり、1価から4価の金属を含むものとすることができる。そして、金属を含む場合、好ましくは元素周期表のIVa族に含まれるけい素、ゲルマニウム、すず、鉛などを含むことができる。また、金属に化学結合する官能基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基などの脂肪族鎖、あるいはフェニル基、メチルフェニル基、ジメチルフェニル基、トリメチルフェニル基などのフェニル基誘導体、あるいはビリジン、フラン、チアゾールなどのヘテロ芳香族基、またはメトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基などの脂肪鎖エーテル基を選択することができ、全てが同一でも、また、2個が同一で一個が異なってもよい。

【0038】このようなモノマー(I)としては、スチレン、α-メチルスチレン、p-メチルスチレン、ビニルビリジン、ジメチルエトキシビニルシラン、ビニルトリエチルシラン、ビニルトリメチルシラン、ビニルトリフェニルシラン、ビニルトリス(2-メトキシエトキシ)シランなどが挙げられるが、本発明はこれらに限定されるものではない。また、モノマー(I)の重合度Jは1から450であり、好適には30から320である。そして、重合度Jが450よりも大きいとイオン交換ポリマーが溶剤に溶解しなくなり、キャスト法が使用できなくなる。

【0039】ヘテロ環系IIにおけるモノマー(II)

のR₃は窒素、酸素、硫黄などの炭素以外のヘテロ原子を1個以上含む炭素数2個から30個までの範囲である環状脂肪族環である。環を構成する炭素数は3個から20個までが好ましい。そして、炭素数が2個より小さくなるとH⁺イオンの攻撃により環が破壊されるので、膜にクラックが生じてしまう。これらの様な環状化合物がポリマー主鎖中において、環の疎水結合力により自発的に積層構造を形成する。次に、環が多数積層したドメインに沿う様にイオン交換基も配列する。従って陽イオンがイオン交換基上を容易に伝導し易くなるので、膜のイオン伝導性も向上する(図2参照)。

【0040】さらに、ヘテロ原子は非共有電子対を有しているので、陽イオンを補足することができる。従って、イオン伝導性の向上に寄与することができる。さらに、膜表面に突き出た環が白金触媒相の炭素微粒子と相互作用を及ぼすことにより、イオン交換膜と触媒相との密着性向上にも効果を發揮する。

【0041】このモノマー(I I)において、R₃はモルホリン環、ε-カプロラクタム環、1、3-プロパンサルトン環、プロリン環などが挙げられるが、これらに限定されるものではない。また、モノマーI Iの重合度Mは1から550であり、好適には60から420である。そして、重合度Mが550よりも大きくなると電池内部における酸化還元反応を受け、高分子主鎖が切断され易くなり、膜強度が低下する。

【0042】カルボン酸系I I Iにおけるモノマー(I I I)の共重合効果としては、疎水性が大きい親油性系モノマー(I)、脂肪族ヘテロ環系モノマー(I I)とが形成する疎水領域と強酸基系モノマー(I V)とが形成する親水領域との間で相互作用力を発生させ、疎水領域と親水領域とを相分離をさせずに均一に混合させながら膜形成を可能にするので、イオン交換膜の力学的強度を増大させる。同時に、カルボン酸系モノマー(I I I)が有する高い光透過性をイオン交換膜に付与することができる。

【0043】このカルボン酸系I I IにおけるR₄は脂肪族鎖あるいは芳香族誘導体を採用することができる。また、R₄が存在しないカルボン酸誘導体でも許容される。

【0044】このカルボン酸系I I IにおけるR₅は水素または脂肪族鎖となすことができ、R₅が水素の場合は、弱いイオン交換能を示す。この機能によって、強酸基のイオン交換能に補足的に働くので、膜全体のイオン伝導性を向上させる効果がある。このモノマー(I I I)の重合度Uは1から650であり、好適には70から20である。そして、重合度Uが650よりも大きくなる場合はイオン交換膜の湿潤性が大きいために膨潤が激しいので、膜の寸法安定性が低下する。

【0045】このようなモノマー(I I I)としては、アクリル酸、ビニル酢酸、ビニル酸、ビニルペンタン

酸、ビニルヘキサン酸、ビニルヘプタン酸、ビニルオクタン酸、酪酸ビニル、カプロン酸ビニル、カプリン酸ビニルなどが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0046】強酸基系I Vにおけるモノマー(I V)は強酸基を有するモノマーであり、強酸基としてはりん酸基やスルホン酸基などを選択することができ、これらの対イオンは水素イオン、アルカリまたはアルカリ土類等の金属イオンでもよい。具体的なビニルモノマーとしては、メタクリルりん酸エチル、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、ビニルスルホン酸、アリルスルホン酸、メタリルスルホン酸等のスルホン酸基を有する親水性ビニルモノマーを選択することができるが、これらの化合物に限定されるものではない。

【0047】このうち、メタクリルりん酸エチルは一つのモノマーで2個の水素イオンをイオン交換できるので、従来見られていた様なイオン交換モノマーの密度を増大させて行くと膜の強度が低下する現象を抑制することができる。

【0048】このモノマー(I V)の重合度Wは1から300であり、好適には40から240である。そして、重合度Wが300よりも大きくなるとイオン交換基の周辺に水分子が凝集することにより膜が膨潤し過ぎる結果、膜の力学的強度が弱くなる。

【0049】架橋剤VにおけるR₇は環状構造を有しており、架橋基を3個有している。環状部分は脂肪族環あるいは芳香族環のどちらでもよい。このような架橋剤は架橋密度を大きくすることができるのでイオン交換膜の力学的強度を高めるばかりでなく、膜の水分保持能力を高めることができるので、燃料電池のイオン伝導膜として用いられた場合にアノードの水分乾燥を低減できる。また、架橋基が自ら伸縮や変形をしないばかりか、外部からの応力による変形も受けないので、イオン交換ポリマー主鎖間に比較的大きな空間を作ることができる。

【0050】この効果により、イオン交換ポリマー主鎖によるミクロブラウン運動やからみ合い、あるいは、構成部のフリップ運動といった種々の分子運動により輸送中のイオンの進路が妨害される影響を抑制することができる(図2参照)。

【0051】この架橋剤Vの重合度Xは1から200であり好適には1から140である。そして、重合度Xが200よりも大きい場合は架橋剤のみが結合したドメインが膜内部に発生してしまうので、膜の脆性が大きくなる。

【0052】モノマー(I)から(I V)までと架橋剤(V)によるイオン交換ドメインの重合度Yは10から50000であり、好適には20から42000である。そして、重合度Yが50000よりも大きくなるとキャスト膜を乾燥する際に溶剤を膜中に取り込んでしまうのでイオン輸送を妨げ、結果的にイオン伝導性を低下

させる。また、重合度Yがより小さくなる場合には、膜の耐薬品性が低下してしまう。

【0053】モノマー(I)から(IV)までと架橋剤(V)によるイオン交換ドメイン中におけるモノマーの繰り返し方は連続的でも非連続的でもよく、ブロック共重合形式でもランダム共重合形式でもよい。

【0054】(2) 膜の製造方法について

重合反応条件におけるモノマーの仕込みモル比は、モノマー(I)が0.3から1.3であることに対して、モノマー(II)が0.1から1.1である。そして、モノマー(I)のモル比は好ましくは0.4から9.0であり、0.3より小さくなるとイオン交換ポリマー主鎖の成長が起こらずに、膜形成に必要な分子量に至らない。また、モル比が1.3より大きくなるとモノマー(I)のみが重合した沈殿が生じてしまい、目的とするイオン交換ポリマーが生成しない。

【0055】モノマー(II)のモル比は好適には0.6から1.0であり、0.1より小さくなると疎水領域と親水領域の結合ができなくなるので膜の強度が低下する。また、モル比が1.1より大きくなると膜中に湿潤ゲルが生じてしまい、力学的強度が損なわれる。

【0056】モノマー(III)のモル比は0.2から1.4であり、好適には0.6から1.2である。そして、モノマー(III)のモル比が0.2よりも小さい場合は、イオン交換基の配列が困難となるので、膜のイオン伝導度が低下する。また、1.4よりも大きい場合は膜に加工した時に膜に亀裂が生じてしまい、良好な膜形成ができない。

【0057】モノマー(IV)のモル比は0.01から9であり、好適には0.5から8である。そして、このモノマー(IV)のモル比が0.1よりも小さい時にはイオン交換基の密度が小さくなるので良好なイオン伝導性を示さない。また、9よりも大きい場合は重合反応系からモノマー(IV)のみが重合した沈殿が生じるので設定したモノマー構成内容での共重合反応が起こらなくなる。

【0058】架橋剤(V)のモル比は0.001から5までの範囲であり、好ましくは0.008から4までの範囲である。そして、モル比が0.001よりも小さい場合は架橋剤がポリマー主鎖に衝突する回数が減少するので架橋反応が起こらない。また、5よりも大きくなる場合は、架橋剤同士が重合したポリマーが海綿状に析出してしまうので、目的とするイオン交換ポリマー溶液は得られない。

【0059】重合反応条件におけるモノマー濃度は、モノマー(I)が8mg/m1から13g/m1であり、好ましくは40~10000mg/m1である。そして、モノマー(I)が8mg/m1よりも小さい場合はイオン交換ポリマー主鎖にモノマー(I)が全く導入されない。また、13g/m1よりも大きい場合は反応系

が疎水相と親水相に分離してしまうので共重合反応が行えない。

【0060】モノマー(II)の反応時における仕込み濃度は1mg/m1から6000mg/m1であり、好適には80~5000mg/m1である。そして、1mg/m1よりも小さい濃度ではポリマーの連鎖移動反応速度が低下するので目的とする時間内に適切な重合度を得ることができない。また、6000mg/m1よりも大きい場合は疎水性反応開始剤の均一分散を阻害するので、生成するポリマーの分子量分布が幅広くなり、より低分子領域のポリマーがキャスト膜形成を妨げてしまう。

【0061】モノマー(III)の反応時における仕込み濃度は5mg/m1から9000mg/m1であり、好ましくは50~8000mg/m1である。そして、5mg/m1よりも小さい場合は単分子がランダムに共重合するので、配向相を形成しない。また、9000mg/m1よりも大きくなると親水性モノマーを反応溶液外に析出させてしまう。

【0062】モノマー(IV)の反応時における仕込み濃度は0.1mg/m1から8000mg/m1であり、好ましくは70~5000mg/m1である。そして、0.1mg/m1よりも小さい場合は連鎖移動反応速度が低下するので、重合時間が非常に長くなる。また、8000mg/m1よりも大きい場合は疎水性モノマーの疎水-疎水相互作用によって凝集沈殿を生じさせる。

【0063】架橋剤(V)の反応時における仕込み濃度は0.04mg/m1から2500mg/m1であり、好ましくは5~2200mg/m1である。そして、0.04mg/m1よりも小さい場合は、架橋反応が促進されない。また、2500mg/m1よりも大きい場合は発生するラジカルを消失させてしまう。

【0064】重合開始剤としては疎水性開始剤および親水性開始剤の混合系開始剤を用いることができる。このうち、疎水性開始剤としては、例えば、アゾビスイソブチロニトリル、ベンゾイルバーオキサイド、ベンゾフェノン、過酸化t-ブチルなどが挙げられるが、これらに限定されるものではない。また、水溶性開始剤としては、例えば、ペルオキソ二硫酸アンモニウム、ペルオキソ二硫酸カリウム、ペルオキソ二硫酸ナトリウム、2,2-アゾビス[2-(2-イミダゾリン-2-イル)プロパン]二塩酸塩などが挙げられるが、特にこれらに限られるものではない。

【0065】疎水性重合開始剤の濃度は、モノマー(I)、(II)および架橋剤(V)から成る疎水性化合物の全重量に対して0.04wt%から26wt%であり、好適には0.15~20wt%である。そして、0.04wt%よりも小さい場合は重合を開始させられる程のラジカルが発生しないので、重合反応が開始され

ない。また、26wt%よりも大きい場合は、重合速度が大き過ぎるので短時間内に高分子量に達してしまうため、生成する高分子構造が無秩序に三次元網目構造を呈してしまう。これによりキャスト法を用いることは非常に困難となる。

【0066】親水性重合開始剤の濃度は、モノマー(I I)および(I V)から成る親水性化合物の全重量に対して0.01wt%から22wt%であり、好ましくは0.05~18wt%である。そして、0.01wt%よりも小さいときは溶剤中に溶解した酸素によりラジカルが消失させられる。また、22wt%よりも大きいときは多量に発生するラジカルにより親水性ポリマーの分子構造が破壊されてしまう。

【0067】重合反応のための溶液は、水の容積を1部としたときに、非プロトン性溶媒を0.1部から3.5部までの容積比となるように混合した水と有機溶媒との混合溶媒を用いる。この非プロトン性溶媒は、具体的には、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、スルホラン、ジメチルスルホキシドなどがあるが、これらに限定される訳ではなく、好ましい混合比としては0.5から2.8部である。そして、0.1部より小さくなると疎水性モノマーが溶解せずに共重合反応が起らなくなる。また、3.5部より大きくなると親水性モノマーが凝集沈殿してしまうので膜形成に必要な高分子の分子量に到達できない。

【0068】イオン交換膜の製法において、ポリマー溶液の粘度としては2センチポイズから50000センチポイズの溶液を用いることができる。この粘度は好適には5センチポイズ~30000センチポイズであり、2センチポイズより小さいときは樹脂中に多量の溶剤が残留してしまうのでイオン伝導性が低下する。また、50000センチポイズよりも大きい場合は溶液を乾燥する際に多量の気泡が発生するのでイオン伝導性が低下する。

【0069】ポリマー溶液を流し込むときのシート状副資材である繊維集合体または多孔質膜の位置は乾燥基材面と平行であり、流延されたポリマー溶液の厚み内部における厚み方向においてどの位置であってもよく、同種または異種のシート状副資材を10枚以内用いることができ、好適には1から5枚の範囲で用いることができる。そして、10枚より増加させるとイオン伝導領域が小さくなるので、イオン伝導度が低下する。

【0070】イオン交換樹脂は、シート状副資材に含浸された後50°Cから300°Cの温度範囲を持つ熱風を用いて乾燥させることができる。そして、この熱風温度は好適には60°Cから220°Cであり、50°Cよりも低いと溶剤がイオン交換樹脂中に残存するのでイオン伝導性が低下する。また、300°Cよりも高いとイオン交換樹脂が酸化分解されるので膜の力学的強度が低下する。

【0071】溶液を流延する基材としては、アルミニウ

ム、スチール、ニッケルなどの金属や硝子あるいはセラミックスやプラスチックスなどが挙げられるが、特にこれらに限定されるものではない。また、基材の形状としては、板状、円盤状、フィルム状、金属箔状、プール状、波板状、管状などが挙げられるが、特にこれらに限定されず、また、静置された状態でも等速度あるいは加速度にて直進、並進、回転、振幅等の運動を伴うものとすることができる。

【0072】基材上の温度分布における最高温度と最低温度との差は30°C以内であり、好適には20°C以内である。そして、30°Cを超えるとポリマー溶液の乾燥速度が流延された面内で相違するので、乾燥速度が大きい部分にポリマーが凝集してしまう。このために膜厚が非連続的に不均一となってしまう。

【0073】

【発明の効果】本発明によるイオン交換膜では、請求項1に記載しているように、構造式(1)に示す、親油性系Iと、ヘテロ環系IIと、カルボン酸系IIIと、強酸基系IVの化学結合主鎖が架橋剤Vにより架橋された高分子化合物であって、重合度L=1から450、重合度M=1から550、重合度U=1から650、重合度W=1から300であり、架橋度X=1から200であり、重合度Y=5から50000であるイオン交換体と有機あるいは無機化合物を主たる原料とした繊維集合体あるいは多孔質膜を用いた構成としたから、従来のパーカーフルオロ(アルキル)スルホン酸が示すイオン伝導性よりも大きいイオン伝導性を安定して示すものとなり、従来のパーカーフルオロ(アルキル)スルホン酸膜の電気抵抗損失が大きいという課題を解決することが可能であり、これによって、固体高分子型燃料電池や電気化学式センサーあるいはフラットパネルのイオン伝導素子など数多くの分野での電気エネルギー効率を増大させて電気エネルギー損失をかなり低減することが可能であり、ユニット作製時等における応力耐性など材料強度的な問題に関してもかなり改善されたものとすることが可能であるという著しく優れた効果がもたらされる。

【0074】そして、請求項2に記載しているように、請求項1に記載の4種の低分子系と架橋剤のR1が水素または脂肪族である低分子系において、親油性系IにおけるR2が脂肪族、芳香族、あるいは有機金属であるモノマーから成り、ヘテロ環系IIがヘテロ原子を含む芳香族あるいは脂肪族環状モノマーから成り、カルボン酸系IIIがカルボン酸あるいはカルボン酸誘導体モノマーから成り、強酸基系IVがりん酸基を有するモノマーから成る高分子主鎖間を架橋基が3個存在する架橋剤を用いて架橋された構造を有する高分子化合物を原料としたイオン交換体と有機物を主体とした繊維集合体または無機物を主体とした繊維集合体あるいは多孔質膜とが複合化された膜であるものとすることによって、従来のパーカーフルオロ(アルキル)スルホン酸が示すイオン伝導性

よりも大きいイオン伝導性を安定して示すものとなり、従来に比べて電気抵抗損失を小さなものとすることが可能であると共に、りん酸系のモノマーを添加することにより樹脂の力学的強度を低下させずにイオン伝導性を効率的に増大させることができ、原料として炭化水素系のモノマーを使用しているため従来のふっ素系のモノマーを原料としたイオン交換膜に比べてかなり安価なイオン交換膜を提供することが可能であるという著しく優れた効果がもたらされる。

【0075】また、請求項3に記載しているように、請求項1に記載の4種の低分子系と架橋剤のR1が水素または脂肪族である低分子系において、親油性系IにおけるR2が脂肪族あるいはベンゼン誘導体または有機金属であるモノマー(I)と、ヘテロ環系IIにおけるR3がヘテロ原子を含む脂肪鎖環または芳香族環であるモノマー(II)と、カルボン酸系IIIにおけるR4が炭素数0から20個の範囲である脂肪鎖または芳香族環でありかつR5が水素または炭素数0から30個の範囲である脂肪鎖または芳香族環から成るモノマー(III)と、強酸基系IVにおけるR6が炭素数0から40個までの範囲である脂肪族あるいは芳香族化合物を有するりん酸またはその誘導体であるモノマー(IV)が共重合された高分子主鎖相互を架橋剤VにおけるR7が脂肪族環または芳香族環から成る架橋剤(V)によって架橋されたイオン交換樹脂が、合成纖維または無機纖維が纖維間の接着、熱溶融あるいは絡合によって形成されたシートあるいは多孔質膜とが、張り合わせまたはイオン交換樹脂中の厚み方向内部への取り込みによって構成されたものすることにより、従来のパーカルオロ(アルキル)スルホン酸が示すイオン伝導性よりも大きいイオン伝導性を安定して示すものとなり、従来に比べて電気抵抗損失を小さなものとすることが可能であると共に、原料として炭化水素系のモノマーを使用しているため従来のふっ素系のモノマーを原料としたイオン交換膜に比べてかなり安価なイオン交換膜を提供することが可能であるという著しく優れた効果がもたらされる。

【0076】さらにまた、請求項4に記載しているように、請求項1に記載の4種の低分子系と架橋剤のR1が水素または脂肪族鎖であり、親油性系IにおけるR2がベンゼン誘導体であるスチレン誘導体または含けい素誘導体(I)と、ヘテロ環系IIにおけるR3が窒素、酸素、硫黄原子のうち少なくとも一種類を含む脂肪族鎖環状化合物または芳香族化合物であるヘテロ環状化合物誘導体(II)と、カルボン酸系IIIにおけるR4が存在せずにR5が水素または脂肪族であるアクリル酸誘導体(III)と、強酸基系IVにおけるR6がりん酸であるりん酸誘導体(IV)から成る共重合主鎖が、架橋剤VにおけるR7が脂肪族または芳香族である架橋剤(V)によって架橋されたイオン交換樹脂と有機あるいは無機纖維を主体とするネット、織物、不織布、多孔質

膜を複合化させたものとすることによって、従来のパーカルオロ(アルキル)スルホン酸が示すイオン伝導性よりも大きいイオン伝導性を安定して示すものとなり、従来に比べて電気抵抗損失を小さなものとすることが可能であると共に、原料として炭化水素系のモノマーを使用しているため従来のふっ素系のモノマーを原料としたイオン交換膜に比べてかなり安価なイオン交換膜を提供することが可能であるという著しく優れた効果がもたらされる。

【0077】さらにまた、請求項5に記載しているように、請求項1に記載の4種の低分子系と架橋剤のうち、モノマー(I)がスチレンあるいはビニルトリス(2-メトキシエトキシ)シラン、モノマー(II)がアクリロイルモノホリン、モノマー(III)がアクリル酸、モノマー(IV)がメタクリル酸りん酸エチルから成る共重合主鎖が架橋剤(V)であるトリス[2-(アクリロイロキシ)エチル]イソシアヌ酸によって架橋されたイオン交換樹脂とポリオレフィン、ポリアミド、ポリイミドまたはテフロン樹脂が単独または混合された樹脂ネット、織物、不織布あるいは多孔質膜を複合化したものとすることによって、従来のパーカルオロ(アルキル)スルホン酸が示すイオン伝導性よりも大きいイオン伝導性を安定して示すものとなり、従来に比べて電気抵抗損失を小さなものとすることが可能であると共に、原料として炭化水素系のモノマーを使用しているため従来のふっ素系のモノマーを原料としたイオン交換膜に比べてかなり安価なイオン交換膜を提供することが可能であるという著しく優れた効果がもたらされる。

【0078】本発明によるイオン交換膜の製造方法では、請求項6に記載しているように、請求項1ないし7のいずれかに記載のイオン交換膜を製造するに際し、重合反応条件におけるモノマーのモル比は、モノマー(I)が0.3から1.3に対して、モノマー(II)が0.1から1.1、モノマー(III)が0.2から1.4、モノマー(IV)が0.01から9、架橋剤(V)が0.001から5.0までの範囲に属するモル比にて共重合を行うようにしたから、従来のパーカルオロ(アルキル)スルホン酸が示すイオン伝導度より大きいイオン伝導度を安定して示す電気抵抗損失の少ないイオン交換膜をその力学的強度が損われることなく製造することが可能であるという著しく優れた効果がもたらされる。

【0079】同じく、本発明に係わるイオン交換膜の製造方法では、請求項7に記載しているように、請求項1ないし7のいずれかに記載のイオン交換膜を製造するに際し、重合反応におけるモノマー濃度は、添加する溶媒の容量に対する値として、モノマー(I)が8mg/mlから13mg/ml、モノマー(II)が1mg/mlから6mg/ml、モノマー(III)が5mg/mlから9mg/ml、モノマー(IV)が0.1mg/mlから8mg/ml、架橋剤(V)が0.04mg/mlから

2.5 g/m^lまでの範囲に属するモノマー濃度にて共重合を行うようにしたから、従来のパーカルオロ(アルキル)スルホン酸が示すイオン伝導度より大きいイオン伝導度を安定して示す電気抵抗損失の少ないイオン交換膜を反応速度を低下させることなく目的とする反応時間内で適切なる重合度をもつものとして製造することが可能であるという著しく優れた効果がもたらされる。

【0080】また、請求項8に記載しているように、重合反応条件における重合開始剤の濃度は、モノマー(I)および(II)および架橋剤(V)から成る疎水性化合物の全重量に対して0.04wt%から26wt%の疎水性重合開始剤と、モノマー(III)および(IV)から成る親水性化合物の全重量に対して0.01wt%から22wt%の親水性重合開始剤から成る疎水・親水混合開始剤を添加するやすことによって、従来のパーカルオロ(アルキル)スルホン酸が示すイオン伝導度より大きいイオン伝導度を安定して示す電気抵抗損失の少ないイオン交換膜を適切なる重合開始状況のもとで製造することが可能であるという著しく優れた効果がもたらされる。

【0081】さらにまた、請求項9に記載しているように、重合反応条件における溶媒は、水の容積を1部としたときに、非プロトン性溶媒を0.1部から3.5部までの容積比になるように調製した混合溶媒を用いるやすことによって、疎水性モノマーを溶解して共重合反応を生じさせ、親水性モノマーの凝集沈殿を生じることなくイオン交換膜の製造を容易に行うことが可能であるという著しく優れた効果がもたらされる。

【0082】さらにまた、請求項10に記載しているように、2センチボイスから50000センチボイスの粘度を有するイオン交換樹脂溶液を纖維集合体と共に基材上に流延し、基材上の温度分布における最高温度と最低温度との差が30°C以内で樹脂溶液を乾燥することにより成膜し、あるいは纖維集合体にイオン交換樹脂を含浸後50°Cから300°Cの温度範囲の熱風を用いて溶剤を乾燥除去することにより成膜するやすことによって、従来のパーカルオロ(アルキル)スルホン酸が示すイオン伝導度より大きいイオン伝導度を安定して示す電気抵抗損失の少ないイオン交換膜を良好なる成膜状態で製造することが可能であるという著しく優れた効果がもたらされる。

【0083】

【実施例】以下、本発明の実施例について説明するが、本発明はこのような実施例のみに限定されないことはいうまでもない。

【0084】(実施例1) 重合装置としては、3つ口の200mlセパラブルフラスコに、オーバーヘッドスターーラー、攪拌羽根付き攪拌棒、冷却器、窒素導入管を装着して反応容器とした。そして、この反応容器中に、ステレン: 2.50g (2.4 × 10⁻²mol)、アクリ

ロイルモルホリン: 1.41g (1.0 × 10⁻²mol)、トリス[2-(アクリロイロキシ)エチル]イソシアヌ酸: 0.50g (1.2 × 10⁻³mol) およびアゾビスイソブチロニトリル: 80mgをN,N-ジメチルホルムアミド: 10mlに溶解させたものを疎水モノマー溶液とした。

【0085】これとは別に、メタクリル酸りん酸エチル: 4.58g (2.0 × 10⁻²mol)、アクリル酸: 2.3g (3.2 × 10⁻²mol)、水: 3ml、ペルオキソ二硫酸アンモニウム: 80mgを溶解したものを水溶性モノマー溶液としておく。反応溶液中、疎水モノマー溶液を攪拌しながら親水モノマー溶液を滴下ろうとより徐々に滴下する。反応温度を室温から80°Cまで上昇させ、1時間攪拌したところ、粘稠黄色なポリマー溶液が得られた。

【0086】得られたポリマー溶液を回転粘度計を用いてN,N-ジメチルホルムアミドを添加することによって、溶液粘度を3000センチボイスに調整した。この溶液をロータリーエバボレーターを用いて脱泡した後、ガラスフィルターG2で不純物を除去した。

【0087】キャスト板の構造としては、セラミックヒータ、銅板、アルミニウム板が積層された平面構造のものとした。そして、セラミックヒータの加熱と銅板の高い熱伝導性によりアルミニウム平面内温度を120°C ± 4°Cに設定した。このアルミニウム平面の所定面積領域へ空孔率70%のポリエチレンテレフタレート製のネットを敷き、その上からポリマー溶液を流延した後、加熱乾燥しながら溶媒を徐々に揮発させることによりキャスト膜を得た。

【0088】得られたキャスト膜は相対湿度80%，温度20°Cの恒温恒湿室中に12時間静置した後に金属ヘラを用いてアルミニウム板より剥離させた。

【0089】膜のイオン伝導性は次の方法により測定した。

【0090】a. 電気伝導度測定用セルの作製

a. 1 白金電極の作製

セルとしては、その中央部に貫通した液だめ(縦0.5cm × 横1.0cm × 深さ1.0cm)を有するテフロン板(縦3.5cm × 横4.5cm × 高さ1.0cm)2枚を用いた。電極として、白金箔(厚み0.30mm)を0.5cm × 2.0cmにカットし、両面テープでテフロン板液だめの0.5cm辺と白金箔の0.5cmの辺が正確に一致するように貼り付けた。電極の液だめ側の端から0.7cmの位置に保護テープを貼り、電極面積が0.35cm²となるようにした。

a. 2 白金黒のめっき

白金電極の表面積を大きくするために、次の手順により白金電極表面に白金黒をめっきした。すなわち、1/4ONの塩酸30mlに、酢酸鉛(Pb(CH₃COO)₂ · 3H₂O): 0.008g、塩化白金酸(H₂PtCl₆)

$6 \cdot 6 H_2O$) : 1 g を溶解させたものをめっき液とした。このめっき液中に上記 a. 1 で作製した白金電極付テフロン板を 1 個ずつ浸し、浴電圧 : 3.0 V、電流 : 1.4 mA、電流密度 : 4.0 mA/cm² となるように、直流電圧電流発生装置（アドバンテスト製 R 1644）をセットした。そして、2 電極を交互に少しづつめっきするために、約 1 分ごとに装置側の + の設定スイッチを入れ換えることにより電極の + を交換する操作を 50 分間続けた。その後、2 電極を蒸留水で洗浄し、10% 希硫酸中白金黒電極を - に、また、別の新しい白金電極板を + にして 10 分間 3 V の電圧をかけることによりめっき液や吸着した塩素を除去した。最後に蒸留水で電極をよく洗浄し、蒸留水中に保存した。

【0092】b. 交流法（コール・コールプロット）による電気伝導度の測定

膜は、前記 a. で作製したセルの液だめと白金黒電極を覆う大きさ (15 mm × 12 mm) にカットし 2 枚のテフロン板の間に挟んだ後、膜の両側の液だめに 0.03

$$\begin{aligned} & \text{イオン伝導度 (W}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}) \\ & = \text{電極間距離} / [\text{膜断面積} \times \text{膜抵抗}] \\ & = 0.5 (\text{cm}) / [\text{膜幅} 1.0 (\text{cm}) \times \text{膜厚} (\text{cm}) \times \text{膜抵抗} (\text{W})] \end{aligned}$$

... (2)

図 3 に従来のパーフルオロ（アルキル）スルホン酸膜（Nafion）と本発明実施例によるイオン交換膜のイオン伝導度を示した。

【0095】図 3 の実施例 1 のところに示すように、本発明によるイオン交換膜のイオン伝導度は従来のパーフルオロ（アルキル）スルホン酸膜のそれに比べて約 2 倍以上大きい結果となっており、イオン伝導性の著しい改善が可能となったことが確かめられた。

【0096】（実施例 2）実施例 1 におけるモノマー（I）にビニルジメチルエトキシシラン [CH₂=CHSi(CH₃)₂(OCH₂CH₃)] を、モノマー（II）にビニルε-カプロラクタムを、モノマー（III）にメタクリリ酸メチルを、モノマー（IV）にメタクリリルりん酸エチルおよびアクリラミドスルホン酸を、架橋剤（V）にトリアリル-1, 3, 5-トリアジン-2, 4, 6 (1H, 3H, 5H) トリオンをそれぞれ用いて共重合させ、そのポリマー溶液をナイロン製不織布（目付 : 45 g/m²、厚み : 100 ミクロン）に含浸後、90°C の熱風で乾燥させることにより、イオン交換膜を得た。

【0097】その結果、同じく図 3 の実施例 2 のところに示すように、イオン伝導度は 2 倍以上を示しており、本発明を用いる事により、イオン伝導性をかなり増大させた膜の調製が可能であることが確かめられた。

【0098】（実施例 3）実施例 1 におけるモノマー（I）に 3-メチレンスチレンを、モノマー（II）に 2-ビニル-1, 3-ジオキソランを、モノマー（III）にビニル酔酸を、モノマー（IV）にメタクリリル

N 塩酸を約 0.3 ml 入れ塩酸が膜の両側から膜全体を覆うようにした。セルをスタンドに固定し、白金黒電極をソーラトロン-インピーダンス/ゲイン-フェイスアナライザ-SI 1260 に接続し、交流電流を高周波側から低周波側へ電流の周波数を小さくしながらナフィオン（Nafion）膜に流した。この時の抵抗値を実数軸および虚数軸に対してプロットした（コール・コールプロット）。一般的にグラフはこの場合、高周波側で半円を描いた後低周波側では右上がりの直線の形となる。この半円の直径がサンプルの抵抗を表わしている。本測定においては、この半円の半径を見積り、その値から再生ナフィオン（Nafion）膜-H型の電気伝導度を計算した。

【0099】この測定によって膜抵抗が得られる。膜中で電流が流れる距離はセルの構造上 0.5 cm である。従って、膜の電気伝導度は次の式（2）により求められる。

【0100】

ん酸エチルを、架橋剤（V）にトリス[2-(アクリロイロキシ)エチル]イソシアヌ酸をそれぞれ用いた。

【0100】その結果、同じく図 3 の実施例 3 のところに示すように、イオン伝導度は従来膜の 2 倍以上に増大しており、本発明を用いた膜のイオン伝導性は従来膜のイオン伝導性に比べて顕著に改良されたことが確かめられた。

【0101】（実施例 4）実施例 1 におけるモノマー（I）に 2-メチルスチレンを、モノマー（II）に 2-ビニルチアゾールを、モノマー（III）にビニル n-吉草酸を、モノマー（IV）にメタクリリルりん酸エチルおよびビニルスルホン酸を、架橋剤（V）にトリス[2-(アクリロイロキシ)エチル]イソシアヌ酸をそれぞれ用いた。

【0102】（カルボン酸誘導体系モノマー（III）の重合度と力学的相対強度との関係）実施例 1 におけるポリマーにおいて、モノマー（III）であるアクリル酸の重合度 U を変化させた時の引っ張り試験における力学的相対強度を示した。この引っ張り試験は、幅 : 10 mm、長さ : 150 mm の長方形サンプルを引っ張り試験機でチャック間距離 : 100 mm、引っ張り速度 : 5 mm/秒にて試験する際、サンプルが破断したときの応力をサンプル断面積で除した引っ張り強度を F_x とする

とき、

$$\text{力学的相対強度} = F_1 / F_2$$

F_1 : 本実施例により作製したサンプルの引っ張り強度

F_2 : 従来膜の引っ張り強度

により定義される値とした。

【0103】その結果、図4に示すように、アクリル酸の重合度 \bar{H} が650を超えると急激に力学的相対強度が低下した。

【0104】(カルボン酸誘導体系モノマー(III)のモル比による影響)実施例1においてイオン交換ポリマーの重合を行う際の「仕込みモル比」においてスチレンのモル比を変化させた時の力学的相対強度(前記の定義に同じ)の変化を観察した。

【0105】その結果、図5に示すように、スチレンの仕込みモル比が0.2から1.4の範囲では、調製したイオン交換膜の強度が従来膜の強度を上回ったが、その他の範囲においては下回った。

【0106】(含金属系モノマー(I)の仕込み濃度と分子量相対値との関係)本発明のイオン交換樹脂のキャスト溶液からキャスト膜の調製をする際に、膜形成能を示す最低の重量平均分子量を M_1 とし、本発明における重合方法によって得られる共重合体の重量平均分子量を M_2 とした場合に、

$$M_2 / M_1 = \text{膜形成限界分子量相対値}$$

を定義する。

【0107】そして、実施例2における共重合反応において含金属系モノマー(I)の「仕込み濃度」と膜形成限界分子量相対値との関係をゲルバーミュエーションクロマトグラフィーによりN,N-ジメチルホルムアミドを溶媒として、試料濃度: 3mg/ml、流速: 2ml/min、カラム温度: 70°Cとし、ポリスチレン分子量換算法により求めた。その結果を図6に示した。

【0108】図6に示すように、含金属系モノマー(I)の「仕込み濃度」が8mg/mlから13mg/mlの範囲では膜形成限界分子量相対値が1.0よりも大きく膜形成能があることを示しているが、この範囲以外ではイオン交換膜を調製することができなかった。

【0109】(キャスト膜調製におけるポリマー溶液の粘度とイオン伝導性との関係)従来のパーカルオロスルホン酸膜のイオン伝導度を I_1 、また、本発明によって得られたイオン交換膜のイオン伝導度を I_2 とする時に、

$$I_2 / I_1 = \text{イオン伝導度相対値}$$

を定義する。

【0110】実施例1におけるキャスト膜調製時のポリマー溶液粘度とイオン伝導度相対値との関係を調べた結果を図7に示した。

【0111】図7に示すように、ポリマー溶液粘度が2センチポイズから50000センチポイズの範囲内でイオン伝導度相対値が1.0以上になっており、これらの

粘度範囲内の溶液から調製したイオン交換膜のイオン伝導性が、従来のパーカルオロスルホン酸膜よりも大きい値を示した。このことから、ポリマー溶液の粘度はこの範囲で本発明を実施することが適切である。

【0112】(共重合溶媒における非プロトン性溶媒の水に対する混合比と成膜性能との関係)共重合反応における混合溶媒において、水を1部とした時に非プロトン性溶媒の容積比を変化させたときに生成するポリマーの分子量に関して、膜形成限界分子量相対値を調べた結果を図8に示した。

【0113】図8に示すように、非プロトン性溶媒の容積比が水に対して0.1部から3.5部の場合に、膜形成可能な分子量が得られることがわかった。これにより、本発明はこの範囲で実施することが適切である。

【0114】(架橋剤のモル比と力学的相対強度との関係)共重合反応時の架橋剤の「仕込みモル比」とその時に得られたイオン交換膜の力学的相対強度との関係を調べた結果を図9に示した。

【0115】図9に示すように、架橋剤の「仕込みモル比」が0.001から5.0までの範囲では従来の強度よりも大きかったが、この範囲以外では強度がより低下したので、この範囲が適切であることがわかった。

【0116】(メタノール透過度の評価)実施例2で得られたイオン交換膜(厚み180ミクロン)をガラス透析容器に挿むことによって透析相1と透析相2の2つの相に分割した。そして、それぞれの相は開放しておき、透析相1中に3重量%のメタノール水溶液を一定量入れた。この容積と同一量の水を透析相2に入れ、両相とも攪拌羽根を用いて100回転/分の回転速度で相内部を攪拌した。

【0117】透析開始から24時間後、相1から相2へ浸透して来たメタノールを一定量採取し、ガスクロマトグラフィーによりメタノール量を定量した。そして、パーカルオロ(アルキル)スルホン酸膜(厚み180ミクロン)を用いて測定したときのメタノール量を M_f とし、実施例2により得られた膜を用いたときのメタノール量を M_n としたとき、 M_n / M_f の値を用いることによってメタノール透過度を評価した。この結果を図10に示す。

【0118】図10に示すように、実施例2で得られた膜のメタノール透過度は従来のパーカルオロ(アルキル)スルホン酸膜の場合よりも20%程度低く、本発明によるイオン交換膜が優れたメタノールバリアー性を有していることがわかった。

【0119】(触媒相との密着性の評価)固体高分子型燃料電池用触媒相との密着性に関して実施例1から4において得られたイオン交換膜を用いた場合と、従来のパーカルオロ(アルキル)スルホン酸型イオン交換膜を用いた場合とで剥離強度の違いを調べた。具体的には、白金担持カーボン微粒子を塗布したカーボンペーパーとイ

オン交換膜とは 5 kg f/cm^2 の圧力で $30^\circ\text{C} \times 3$ 分間ホットプレスすることにより圧着させた後、圧着させなかった部分を引っ張り試験機のチャック間に挟み、チャック間速度 5 mm/m in で剥離した時の最大応力を調べた。この時、

$$\text{相対剥離強度 } S_c = S_n / S_f$$

S_f ：従来のパーカルオロ（アルキル）スルホン酸膜の応力

S_n ：実施例1から4までのイオン交換膜を用いた場合の応力

を定義して密着性を評価した。その結果を図1-1に示す。

【0120】図1-1に示すように、実施例1から4によるイオン交換膜は従来膜の1.3倍から1.6倍の剥離強度を有しており、燃料電池触媒相との密着性が改良されたことが確認された。

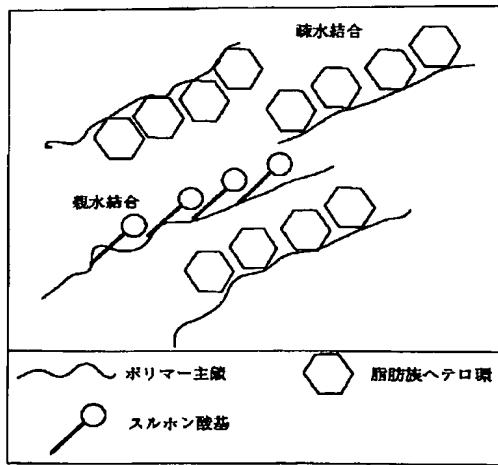
【0121】（引っ張り強度の評価）実施例1から4までに得られた複合型イオン交換膜を純水中に浸漬させ、十分に水で膨潤させた時の力学的相対強度を評価した。この結果を図1-2に示す。

【0122】図1-2に示すように、どの実施例の場合においても従来の場合に比べて1.4倍から1.8倍の強度を示し、膜の力学的強度の改善に効果のあることが確認された。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明によるイオン交換膜のミクロ構造における脂肪族ヘテロ環によるスルホン酸基の配向性誘発の状況を示す説明図である。

【図1】



【図2】固い剛直な構造を有する架橋剤のイオン伝導に寄与する効果を柔らかい架橋剤の場合と比較して示す説明図である。

【図3】従来のパーカルオロ（アルキル）スルホン酸膜と本発明実施例による膜のイオン伝導性を比較して例示するグラフである。

【図4】カルボン酸誘導体系膜の重合度と力学的相対強度との関係を例示するグラフである。

【図5】ステレンモノマーのモル比と力学的相対強度との関係を例示するグラフである。

【図6】含金属系モノマーの仕込み濃度と膜形成限界分子量相対値との関係を例示するグラフである。

【図7】キャスト膜調製時におけるポリマー溶液の粘度とイオン伝導性との関係を例示するグラフである。

【図8】非プロトン性溶媒の水に対する容積比と成膜性能との関係を例示するグラフである。

【図9】共重合時における架橋剤のモル比と力学的相対強度との関係を例示するグラフである。

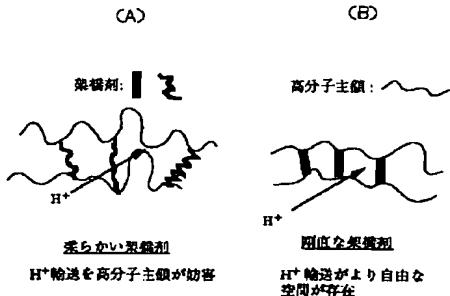
【図10】従来のパーカルオロ（アルキル）スルホン酸膜と本発明実施例によるイオン交換膜のメタノール透過性を比較して例示するグラフである。

【図11】従来膜と本発明によるイオン交換膜における白金触媒相との密着性を評価した結果を例示するグラフである。

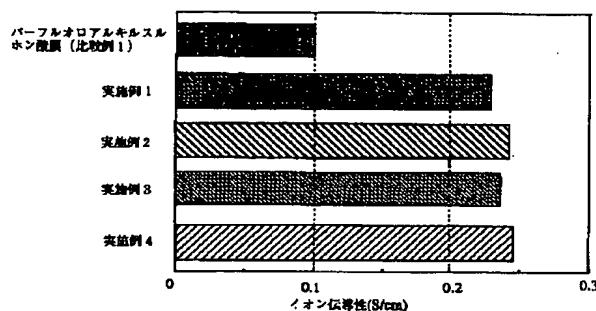
【図12】従来膜と本発明による膜における引っ張り強度を相対的に比較して例示するグラフである。

【図13】従来のパーカルオロ（アルキル）スルホン酸膜中のミクロ構造を示す説明図である。

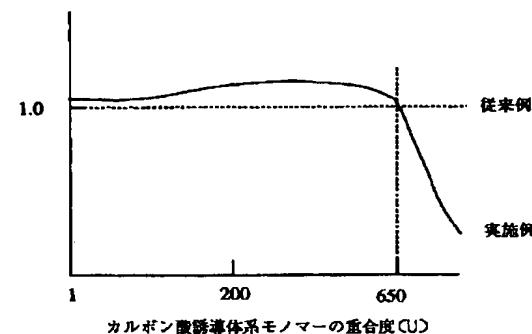
【図2】



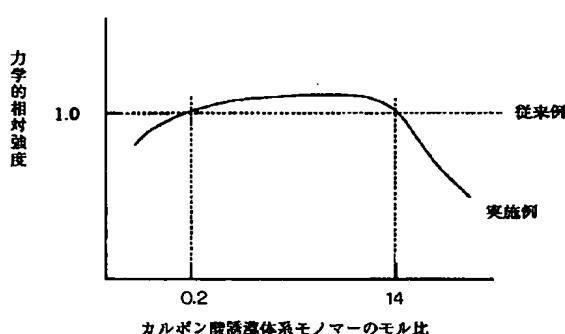
【図3】



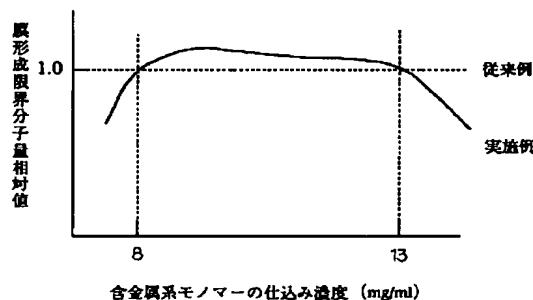
【図4】



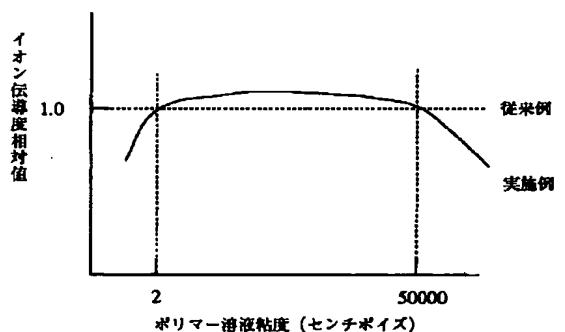
【図5】



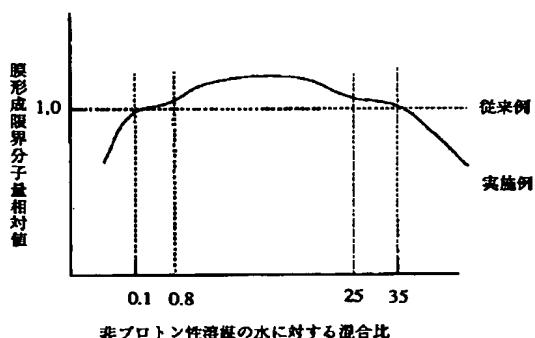
【図6】



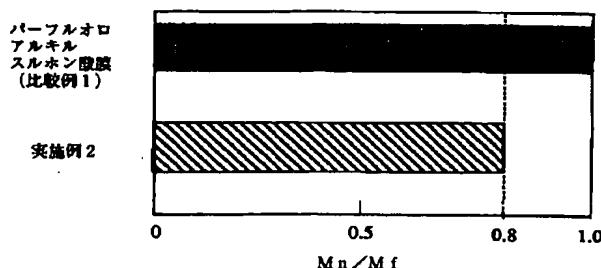
【図7】



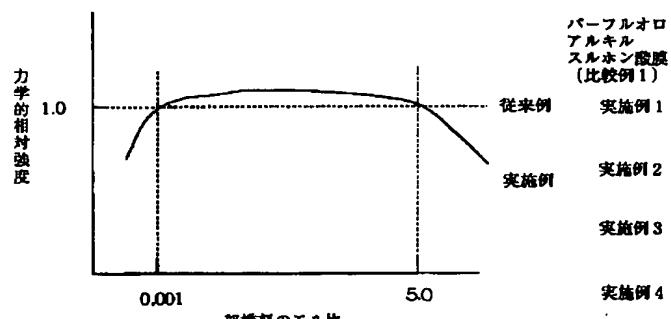
【図8】



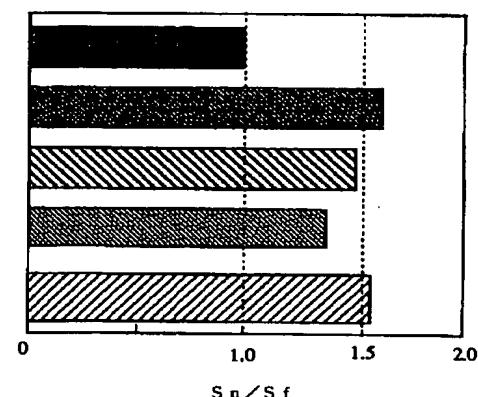
【図10】



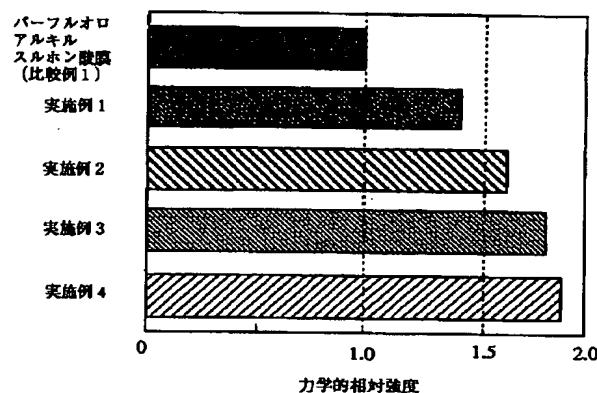
【図9】



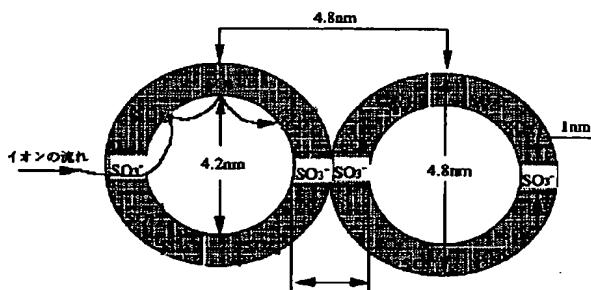
【図11】



【図12】



【図13】



フロントページの続き

Fターム(参考) 4F071 AA12X AA28X AA30X AA31X
 AA32X AA35X AA37X AA69X
 AA76 AA88 AC12 AE02 AH12
 BA02 BB02 FA05 FA06 FB05
 FC01 FC05 FC06 FC10 FC13
 FD02
 4J100 AB02P AB03P AB04P AG02R
 AG04R AJ02R AJ03S AL08S
 AM14S AP16P AQ01Q AQ07Q
 AQ12P AQ15Q AQ28Q BA56S
 BA64S BA72P BA77P CA06
 CA31 DA01 HA53 JA16
 5G301 CA30 CD01
 5H026 AA06 BB00 BB01 BB03 BB10
 CX02 CX05 HH00 HH05 HH08